Zur Kenntniss

organischer Schwefelverbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN

Philosophischen Facultät der Universität Basel

zur Erlangung der

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

AUGUST SCHWALM

AUS WETZLAR A. D. LAHN.

WETZLAR 1893.

Druck der Buch- u. Steindruckerei L. Scharfe.

Zur Kenntniss

organischer Schwefelverbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN

Philosophischen Facultät der Universität Basel

zur Erlangung der

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

AUGUST SCHWALM

AUS WETZLAR A. D. LAHN.

WETZLAR 1893.

Druck der Buch- u. Steindruckerei L. Scharfe.

Dem Andenken

SEINES VATERS

gewidmet

VOM

VERFASSER.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofraths Professor Dr. C. Engler unter Leitung des Herrn Dr. Alfred Delisle ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesen meinen verehrten Lehrern meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die mir jederzeit freundlichst gewährte Belehrung und Unterstützung.

Karlsruhe,
Sommer-Semester 1892.

August Schwalm.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0144

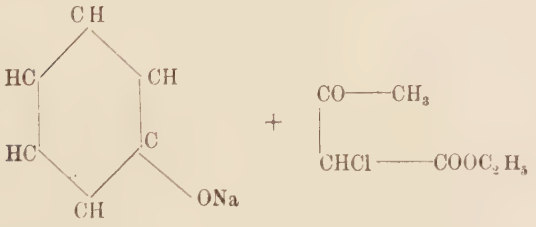
EINLEITUNG.

Im Jahre 1886 ist A. Hantzsch* in folgender Weise die Darstellung von Furfuranderivaten der Naphtalinreihe gelungen:

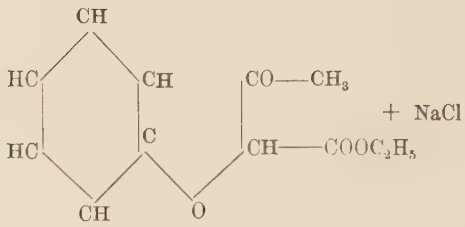
Lässt man auf die Natriumsalze von Phenolen Chloracetessigester einwirken, so entsteht unter Abscheidung von Chlornatrium der entsprechende Phenoxylacetessigäther; sodann condensirt sich dieser, bisweilen von selbst, meist aber erst durch concentrirte Schwefelsäure, zu dem betreffenden Furfuranderivate.

Geht man z. B. vom gewöhnlichen Phenol aus, so verläuft hiernach die Reaction folgendermassen:

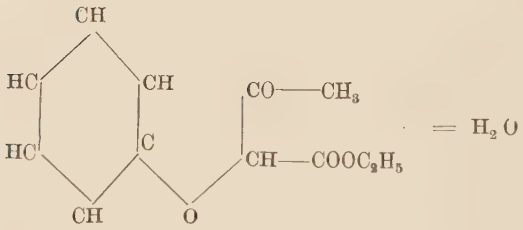
I.



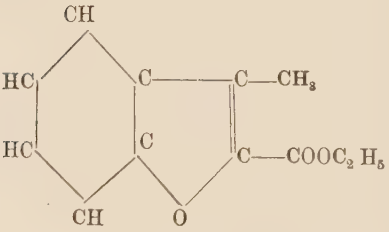
*) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. 19, 1290.



II.



+

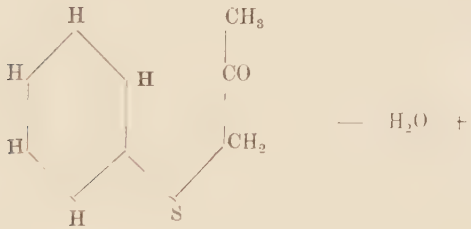


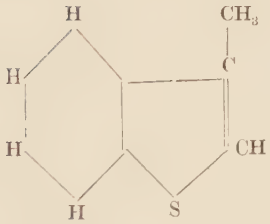
Es war nun von hohem Interesse zu untersuchen, ob sich auch Derivate des Naphthiophens auf ähnliche Weise darstellen liessen.

Die ersten ausführlichen Versuche in dieser Beziehung sind von Delisle* gemacht worden, indem derselbe im Acetonylphenylsulfid, C_6H_5. S. CH_2. CO. CH_3, den ersten

*) Ann. der Deutsch. Chem. Ges. **260**, 250.

Repräsentanten von Verbindungen beschrieb, welche zugleich Ketone und Sulfide sind und vermöge ihrer Constitution in Naphthiophenderivate übergehen konnten. Der einfachste Fall dieser Art wäre die Bildung von Methylnaphthiophen aus Acetonylphenylsulfid im Sinne folgender Darstellung:





Leider sind jedoch die Versuche, das Acetonylphenylsulfid zu condensiren, erfolglos geblieben.

Bezüglich des allgemeinen chemischen Verhaltens desselben ist hervorzuheben, dass es bei der Reduction in Thiophenol und Aceton, bezugsweise Isopropylalkohol, zerfällt. Auch unterscheidet es sich von dem ihm entspre-

chenden Sulfon, $C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . CO . CH_3$, dadurch, dass es leicht Blausäure addirt und in das Nitril der α-Oxy-β-thiophenylisobuttersäure übergeht.

Im Anschlusse an die Untersuchungen von Delisle habe ich das Acetonyl-p-toluylsulfid auf sein Verhalten gegen nascirende Blausäure geprüft und gefunden, dass sich, wie bei dem niederen Homologen, so auch hier, Blausäure anlagert, indem man das Nitril der α-Oxy-β-thiotoluylisobuttersäure erhält. Es gelang indessen nicht, das Acetonyl-p-toluylsulfid zu condensiren.

Waren demnach die mit diesen Ketosulfiden angestellten Condensationsversuche erfolglos geblieben, so konnte man nach den oben erwähnten Versuchen von A. Hantzsch schon eher erwarten, dass die von dem Acetessigester sich ableitenden Thioverbindungen sich besser für diesen Zweck eignen würden. In dieser Beziehung war in erster Linie der Thiophenylacetessigester in's Auge zu fassen.

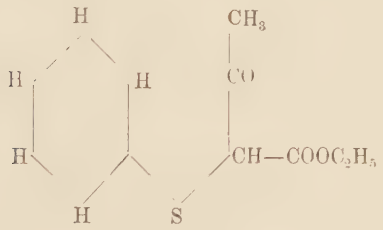
Bereits Hantzsch* hatte den Versuch gemacht, diese Verbindung darzustellen; an ihrer Stelle erhielt er jedoch Phenyldisulfid.

Von dem gleichen negativen Erfolg begleitet waren die Versuche Autenrieth's **, während Otto und Rössing*** die Verbindung aus aequivalenten Mengen Natriumphenylmercaptid und Chloracetessigester durch Erhitzen in alkoholischer Lösung erhalten zu haben angeben.

---

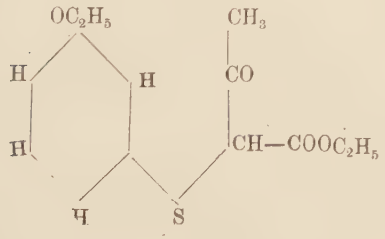
*) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **19**, 1297.
) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **24, 159.
***) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **23**, 752 u. **24**, 685.

In der That erhält man unter Anwendung gewisser Vorsichtsmassregeln die genannte Verbindung als ein hellgelbes Oel, dessen Zusammensetzung nach der Elementaranalyse und Schwefelbestimmung der Formel:



entspricht. Der Thiophenylacetessigester ist indessen ausserordentlich unbeständig, so dass ich es auf Grund meiner Versuche sehr bezweifeln muss, ob er in ein Derivat des Naphthiophens übergeführt werden kann.

Von anderen Thioderivaten des Acetessigesters wurde nur noch der m- Phenetolsulfacetessigester



näher untersucht. Da derselbe sich vom m- Phenetolsulfhydrat ableitet, welches im Vergleiche zu Thiophenol eine bei weitem geringere Neigung zur Disulfidbildung besitzt, so konnte man glauben zu der Annahme berechtigt zu sein, dass dem m- Phenetolsulfacetessigester eine grössere Beständigkeit als dem Thiophenylacetessigester zukommen würde. Dies ist aber keineswegs der Fall; der m- Phenetolsulfacetessigester zersetzt sich vielmehr gleichfalls sehr leicht unter Bildung von m- Phenetoldisulfid, und die damit angestellten Condensationsversuche lieferten nur Derivate der letzteren Verbindung.

Von Ketosulfidsäuren wurden die β- Thiophenyllaevulinsäure und die β-Thiotoluyllaevulinsäure dargestellt und näher beschrieben. Leider reichte das Material zu weiteren Versuchen nicht mehr aus. Dagegen wurde noch die β-Thiopropionsäure untersucht, welche mit der β-Thiotoluyllaevulinsäure in naher Beziehung steht, insofern sie aus derselben durch Säurespaltung entstanden gedacht werden kann:

$$CH_3.\ CO.\ CH\ (S.C_6H_4.CH_3)\ CH_2.\ COOH + H_2O = CH_3.\ COOH + CH_2\ (S.C_6H_4.CH_3)\ CH_2.\ COOH.$$

EXPERIMENTELLER THEIL.

Acetonyl-p-toluylsulfid.

$C_6H_4 . CH_3 . S . CH_2 . CO . CH_3$.

Das Acetonyl-p-toluylsulfid, bereits dargestellt* aus der Natriumverbindung des p-Toluylsulfhydrats und Chloraceton, ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die selbst bei grosser Kälte nicht erstarrt und im Vacuum bei einem Drucke von 15 mm. und einer Temperatur des Bades von 160 bis 165° bei 150 bis 151° siedet.

Die Phenylhydrazinverbindung krystallisirt aus Alkohol in centrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 61 bis 62° und ist sehr unbeständig.

α-Oxy-β-thiotoluylisobuttersäure.

$CH_3 . C . (OH) CH_2 . (S . C_6H_4 . CH_3) = C_{11} H_{14} O_3 S$.
COOH

Wie an das Acetonylphenylsulfid, so lagert sich Blausäure auch an das Acetonyltoluylsulfid verhältnissmässig leicht an. Die Darstellung der Oxysäure geschah in folgender Weise:

---

*) Delisle, über Ketosulfide u. Ketosulfidsäuren. Liebigs Ann. 260, 268

Je 10 g. reines Acetonyl-p-toluylsulfid wurden in ätherischer Lösung der Einwirkung überschüssiger, nascirender Blausäure ausgesetzt und dem entsprechend letztere aus etwa 7 bis 8 g. fein gepulvertem, trockenem Cyankalium in grösseren Zeitabschnitten durch tropfenweisen Zusatz von concentrirter Salzsäure entwickelt. Niedere Temperatur ist der Reaction günstig. Nach vollständiger Zersetzung des Kaliumcyanids, nach etwa 8 bis 9 Tagen, bleiben die Operationskölbchen, gut verschlossen wie bisher, noch etwa die gleiche Frist sich selbst überlassen.

Zur Gewinnung der Säure selbst hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, die nitrilhaltigen, ätherischen Lösungen nach dem Einengen und Trocknen mittelst Chlorcalciums bei Gegenwart von Methyl- oder Aethylalkohol und unter starker Abkühlung im Kältegemisch von Eis und Kochsalz mit trockenem Salzsäuregas zu sättigen.

Der auf diese Weise leicht zu gewinnende Ester wird durch alkoholisches Kali — ein Ueberschuss an Kali ist möglichst zu vermeiden — im Verlaufe 5 bis 6-stündigen Erhitzens auf dem Wasserbade verseift. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Rückstand hinterlässt nach mehrmals wiederholtem Auskochen mit Wasser eine nicht unbedeutende Menge harziger Nebenproducte. Die vereinigten wässerigen Lösungen des Kaliumsalzes werden mit concentrirter Salzsäure angesäuert und so lange auf dem Wasserbade, eventuell unter Zusatz von Wasser, eingedampft, bis der Geruch nach Toluylsulfhydrat verschwunden ist. Bei genügender Concentration scheidet sich der grösste Theil der Säure als Oel ab, das beim Erkalten erstarrt, während der Rest der überstehenden Flüs-

sigkeit durch Ausäthern entzogen wird. Durch wässeriges Ammoniak in Lösung gebracht, wird die rohe Säure durch länger fortgesetztes Kochen mit Thierkohle gereinigt; wieder abgeschieden, erhält man sie am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser in analysenreinem Zustande.

Die α-Oxy-β-thiotoluylisobuttersäure stellt feine, weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die sich nur schwer in Wasser lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 101 und 102°. Die Verbrennung der Säure ergab Werthe, welche der Formel $C_{11}\ H_{14}\ O_3\ S$ entsprechen.

0,2451 g. Substanz, im Sauerstoffstrome mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5288 g. CO_2 und 0,1441 g. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}\ H_{14}\ O_3\ S$	Gefunden
C	58,40	58,83
H	6,19	6,52.

Calciumsalz.

$(C_{11}\ H_{13}\ O_3\ S)_2\,Ca.$

Das Calciumsalz gewinnt man durch Neutralisiren der heissen, stark verdünnten Lösung der Säure mit Calciumcarbonat. Aus der eingedampften Lösung krystallisiren

beim Erkalten sternförmig gruppirte Nädelchen aus von obiger Zusammensetzung.

Analyse: 0.2165 g. lufttrockene Substanz gaben 0,060 g. $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_3S)_2Ca$	Gefunden
Ca	8,16	8,15.

Silbersalz.

$C_{11}H_{13}O_3SAg$.

Das Silbersalz wird durch Fällen der stark verdünnten Lösung des Calciumsalzes der Säure mit Silbernitrat als weisser, käsiger, Niederschlag erhalten.

Analyse: 0,2036 g. Substanz gaben nach dem Glühen 0,0660 g. Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3SAg$	Gefunden
Ag	32,43	32,41.

Baryumsalz.

$(C_{11}H_{13}O_3S)_2Ba + H_2O$.

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren der heissen, stark

verdünnten Lösung der Säure mit frisch bereitetem Baryumhydroxyd erhalten, krystallisirt in weissen, mattglänzenden Blättchen, die ein Molecül Krystallwasser enthalten; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und krystallisiren nur langsam aus der stark eingeengten Lösung aus.

Analyse: 0,2840 g. lufttrockene Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0,0072 g. H_2O und gaben 0,1088 g. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_3S)_2 Ba + H_2O$	Gefunden
Ba	22,64	22,50.
H_2O	2,99	2,53.

Thiophenylacetessigester.

$CH_3.CO.CH.(S.C_6H_5).COOC_2H_5$ $C_{12}H_{14}O_3S$.

In einem $^1/_2$ Literkolben, der zur Hälfte mit wasserfreiem Aether gefüllt und mit dem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler verbunden ist, werden 10,23 g. frisch destillirtes Thiophenol mit der aequimolecularen Menge Natrium in Drahtform (2,14 g.) zusammengebracht.

Die Lösung des Metalls, welche nur langsam erfolgt, wird unterstützt durch Zusatz einiger Tropfen wasserfreien Alkohols und schwaches Erwärmen.

Unter guter Kühlung und fleissigem Umschütteln wird das in dem Aether als weisse, voluminöse Masse schwimmende Thiophenolnatrium mit der berechneten und mit wasserfreiem

Aether verdünnten Menge Monochloracetessigester (15,3 g.) welche in kleinen Portionen zugegeben wird, in Reaction versetzt.

Nach Beendigung der Reaction wird der Aether bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt, das Reactionsprodukt durch Zusatz von Wasser abgeschieden, mit Chlorcalcium entwässert, filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Es stellt eine weingelbe, ölige Flüssigkeit dar, welche schwach nach Thiophenol riecht. Die Ausbeute kommt der theoretisch berechneten nahe.

Die Verbrennung und eine Schwefelbestimmung ergaben Werthe, welche der Zusammensetzung des Thiophenylacetessigesters nahezu entsprechen.

I. 0,2947 g. Substanz, im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,6253 g. CO_2 und 0,1471 g. H_2O.

II. 0,2216 g. Substanz gaben, mit rauchender Salpetersäure bei 270° oxydirt, 0,2414 g. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3S$	Gefunden I	Gefunden II
C	60,50	57,90	—
H	5,88	5,53	—
S	13,44	—	14,93

Nach monatelangem Stehen im Exsiccator schied eine Probe des Thiophenylacetessigesters Krystalle aus, welche die ganze Flüssigkeit gleichmässig durchzogen und dem Schmelzpunkte nach als Phenyldisulfid erkannt wurden.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Verbindung schon in wenigen Minuten, wenn sie auf 60 bis 70° erhitzt wird; auf dieses Verhalten sind jedenfalls die negativen Resultate zurückzuführen, von denen die Versuche Hantzsch's und später Autenrieth's, den Thiophenylacetessigester zu erhalten, begleitet waren. Wohl aus demselben Grunde haben auch die mit dieser Verbindung angestellten Condensationsversuche nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

m-Phenetolsulfhydrat.

$C_6 H_4 . (O . C_2 H_5) . SH$.

Zur Darstellung des m-Phenetolsulfhydrats diente als Ausgangsmaterial m-phenolsulfosaures Kalium. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Kalihydrat, Jodäthyl und Alkohol in m-phenetolsulfosaures Kalium (K berechnet 16,30 pct; gefunden 18,86 pct.), und dieses mittelst Phosphorpentachlorid in m-Phenetolsulfosäurechlorid übergeführt, welches alsdann durch Zink und Schwefelsäure zu m-Phenetolsulfhydrat reduzirt wurde.

Die letzte Operation wird am vortheilhaftesten in einem geräumigen, ein Gemisch von 160 g. Zinkstaub, 240 g. concentrirter Schwefelsäure und 550 g. Wasser enthaltenden Glaskolben vorgenommen. Das Chlorid (93 g.) lässt man tropfenweise in die auf dem Wasserbad erhitzte Mischung fliessen und sorgt durch lebhaftes Umschütteln des Kolbeninhalts für einen gleichmässigen Verlauf der mit starker Wärmeentwickelung verbundenen Reaction. Ist alles Chlorid reduzirt, so treibt man das entstandene m-Phenetolsulfhydrat mit Wasserdämpfen in die Vorlage über; von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, wird es nach dem Trocknen mittelst Chlorcalciums destillirt.

Das m-Phenetolsulfhydrat siedet zwischen 242 und 243°. Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die nur schwach nach Thiophenol riecht. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

m-Phenetoldisulfid.

$[C_6 H_4. (O.C_2 H_5). S]_2$

Das m-Phenetolsulfhydrat besitzt eine bei weitem geringere Neigung zur Disulfidbildung als das Thiophenol. Zur Darstellung des m-Phenetoldisulfids musste daher der folgende Weg eingeschlagen werden: m-Phenetolsulfhydrat wurde durch Zusatz der berechneten Menge Natriumalkoholat in die Natriumverbindung übergeführt, und letztere durch eine ätherische Jodlösung quantitativ zersetzt:

I. $C_6 H_4. (O.C_2 H_5). SH + C_2 H_5. O Na = C_2 H_5. OH + C_6 H_4. (O. C_2 H_5) SNa.$

II. $2 [C_6 H_4. (O. C_2 H_5). S Na] + J_2 = 2 NaJ + [C_6H_4. (O. C_2H_5). S]_2.$

Beim Verdunsten der von dem Jodnatrium abfiltrirten ätherischen Lösung hinterbleibt das m-Phenetoldisulfid in Form von farblosen, über einandergeschichteten, unregelmässigen Blättchen, deren Schmelzpunkt zwischen 43 u. 44° liegt. Schwefelkohlenstoff löst die Verbindung in der Kälte sehr leicht, Petroläther jedoch nur in der Wärme auf. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, nimmt sie

eine prachtvoll hellblaue Farbe an, welche allmählich in ein tiefes Dunkelblau übergeht.

m - Phenetolsulfacetessigester.

$CH_3.CO.CH.(S.C_6H_4.O.C_2H_5).COOC_2H_5 = C_{14}H_{18}O_4S.$

Der m-Phenetolsulfacetessigester wird aus m-Phenetolsulfhydrat und Monochloracetessigester in derselben Weise gewonnen, wie der Thiophenylacetessigester aus Thiophenol und Monochloracetessigester.

Er stellt eine mehr oder weniger gefärbte, angenehm fruchtartig riechende, ölige Flüssigkeit dar, in der sich nach mehreren Monaten Krystalle absetzen, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Aether analysenrein erhalten werden. In ihrem Habitus gleichen sie dem m-Phenetoldisulfid, wie auch ihr Schmelzpunkt (43 bis 44°) mit dem dieser Verbindung übereinstimmt. Eine Schwefelbestimmung bestätigte ihre Zusammensetzung:

$$[C_6H_4.(O.C_2H_5).S]_2.$$

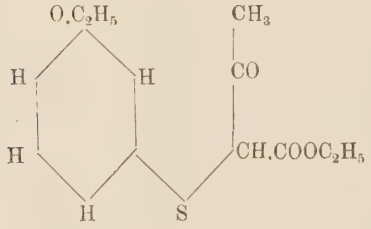
0,1470 g. Substanz, mit rauchender Salpetersäure bei 270° oxydirt, gaben 0,2280 g. $BaSO_4$.

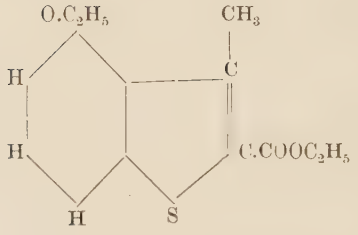
	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2S_2$	Gefunden
S	20,92	21,29

Wie bei dem Thiophenylacetessigester, so tritt also

auch hier die Tendenz zur Bildung des Disulfids hervor und zwar in gleich hohem Grade.

Immerhin wurden einige Versuche gemacht, eine Condensation in folgendem Sinne:





$+ H_2O$

herbeizuführen.

Lässt man gleiche Volume m-Phenetolsulfacetessigester und concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, so resultirt eine braune Schmiere, die zur weiteren Verarbeitung nicht einladend genug ist.

Bei der Behandlung von m-Phenetolsulfacetessigester

in alkoholischer Verdünnung mit trockenem Salzsäuregas unter starker Kühlung wurden Krystalle erhalten, welche, aus absolutem Aether in der Kälte umkrystallisirt, dicke Blättchen darstellen, deren Schmelzpunkt mit dem des m-Phenetoldisulfids übereinstimmt. Auch die Verbrennung ergab Werthe, welche der Formel desselben entsprechen.

0,2433 g. Substanz, im Sauerstoffstrom mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5558 g. CO_2 und 0,1389 g. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden
	$O_{16} H_{18} O_2 S_2$	
C	62,74	62,30
H	5,88	6,33.

Schliesslich liess ich Phosphorpentachlorid auf m-Phenetolsulfacetessigester unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel einwirken. Unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen ging das Phosphorpentachlorid sehr bald in Lösung. Nach beendigter Reaction wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, und das Reactionsproduct durch Zusatz von Wasser und Eis abgeschieden. Wird dasselbe mit Aether geschüttelt, so scheidet sich eine weisse Substanz ab, welche, vom ätherischen Auszug getrennt und auf Thon getrocknet, nach dem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol, rosettenförmig zusammengewachsene, farblose Nadeln darstellt, deren Schmelzpunkt zwischen 156 und 157° liegt. Mit etwas concentrirter Schwefelsäure erwärmt, färbt sich die Verbindung prachtvoll hellblau und bei fortgesetztem Erwärmen tief dunkelblau. Eine Elementaranalyse der Sub-

stanz wurde nicht ausgeführt, doch konnte Chlor darin qualitativ nachgewiesen werden.

Die Verbindung ist jedenfalls ein Derivat des m-Phenetoldisulfids; denn bei der Behandlung des letzteren mit Phosphorpentachlorid resultirte derselbe Körper vom Schmelzpunkt 156 bis 157°.

So scheiterten die Versuche, welche dahin zielten, von Thioderivaten des Acetessigesters zu Thiophenderivaten zu gelangen wesentlich an der hervorstechenden Eigenschaft dieser Verbindungen, unter Abspaltung des Acetessigesterrestes in Disulfide oder in Derivate derselben überzugehen.

β-Thiophenyllaevulinsäureester.

$CH_3.CO.CH.(S.C_6H_5).CH_2.COOC_2H_5 = C_{13}H_{16}O_3S.$

Derselbe wurde aus Thiophenolnatrium und Bromlaevulinsäureäthyläther gewonnen; er stellt eine Flüssigkeit dar, die beim langsamen Erhitzen im Graphitbad unter einem Druck von 15 mm. bei 196 bis 197° glatt übergeht.

0,2389 g. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrome 0,5397 g. CO_2 und 0,1228 g. H_2O.

0,2004 g. Substanz gaben nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,1976 g. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_3S$	Gefunden
C	61,90	61,61
H	6.35	5.71
S	12,70	13,54.

β - Thiophenyllaevulinsäure.

$CH_3.CO.CH\,(S.C_6H_5).\,CH_2.\,COOH = C_{11}H_{12}O_3.S$

Die Thiophenyllaevulinsäure erhält man durch Verseifen des Esters mit der fünfzehnfachen Menge concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die Verseifung nimmt sechs bis acht Wochen in Anspruch. Das nach Entfernung der Salzsäure hinterbleibende Reactionsprodukt wird durch Sodalösung in das Natriumsalz der Säure übergeführt, der letzte Rest von unverseiftem Ester mit Aether ausgeschüttelt, und die Thiophenyllaevulinsäure durch concentrirte Salzsäure als Oel abgeschieden, das beim Erkalten erstarrt. In Chloroform gelöst, wird die Säure durch Kochen mit Thierkohle gereinigt; sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in breiten, durchsichtigen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 143° liegt.

Die Verbrennung ergab Werthe, welche der Formel $C_{11}H_{12}O_3S$ entsprechen.

0,2450 g. Substanz, mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,5245 g. CO_2 und 0,1230 g. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3S$	Gefunden
C	58,92	58,36
H	5,35	5,57.

β- Thiotoluyllaevulinsäureester.

$CH_3.CO.CH.(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.COOC_2H_5 = C_{10}H_{10}O_3S.$

Der β- Thiotoluyllaevulinsäureester, aus der Natriumverbindung des p- Toluylsulfhydrats und Bromlaevulinsäureester gewonnen, stellt eine weingelbe, schwere, etwas nach Toluylsulfhydrat riechende Flüssigkeit dar, welche selbst bei grosser Kälte nicht erstarrt und im Vacuum bei einem Drucke von 15 mm. und einer Temperatur des Bades von 205 bis 230° zwischen 193 und 220° siedet.

β-Thiotoluyllaevulinsäure.

$CH_3.CO.CH.(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.COOH = C_{12}H_{14}O_3S.$

Die β-Thiotoluyllaevulinsäure wurde ebenso wie die β-Thiophenyllaevulinsäure aus ihrem Ester durch Verseifen mittelst concentrirter Salzsäure gewonnen. Beim Ansäuern einer Lösung ihres Salzes fällt sie zunächst als Oel aus, das aber in der Kälte rasch erstarrt. Zunächst aus wasserfreiem Aether, dann aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, stellt sie durchsichtige, breite Nädelchen dar, deren Schmelzpunkt bei 103 bis 104° liegt.

Die Verbrennung ergab Werthe, welche der Formel $C_{12}H_{14}O_3S$ entsprechen.

0,27525 g. Substanz, im Sauerstoffstrome mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,6140 g. CO_2. und 0.1510 g. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3S$.	Gefunden
C	60,50	60,80
H	5,88	6,09.

Baryumsalz.

$(C_{12}H_{13}O_3S)_2Ba + 2H_2O$.

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren einer heissen, alkoholhaltigen Lösung der Säure mit frisch bereitetem Baryumhydroxyd erhalten, scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in feinen, weissen, die ganze Flüssigkeit durchziehenden Nadeln aus, während es bei langsamer Verdunstung unter dem Exsiccator in Gestalt kleiner weisser Raupen und halbkugelförmiger Wärzchen krystallisirt. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser.

Analyse I: 0,2267 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0852 g. $BaSO_4$.

II. 0,2423 g. lufttrockene Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,0156 g. H_2O.

	Berechnet für $(C_{12}H_{13}O_3S)_2Ba$	Gefunden
I. Ba	22,42	22,10

	Berechnet für	Gefunden

$(C_{12}H_{13}O_3S)_2\,Ba + 2H_2O$

II. H_2O 5,56 6,44

Silbersalz.

$C_{12}H_{13}O_3S\,Ag.$

Das Silbersalz fällt beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Baryumsalzes der Säure mit Silbernitrat als weisser, käsiger Niederschlag.

Analyse I. 0,2220 g. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0716 g. Silber.

II. 0,1665 g. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0519 g. Silber.

III. 0,2699 g. Substanz gaben, im Sauerstoffstrome mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,4133 g. CO_2 und 0,0938 g. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{12}H_{13}O_3S\,Ag$	I	II	III
C	41,73	—	—	41,75
H	3,76	—	—	3,85
Ag	31,30	32,25	31,17	—

Calciumsalz.

$(C_{12}H_{13}O_3S)_2\,Ca + 2H_2O.$

Das Calciumsalz, durch Neutralisiren einer heissen Lösung mit Calciumcarbonat erhalten, bildet kleine, weisse,

harte Kügelchen; es enthält zwei Molecüle Krystallwasser, worin es, auf 100° erhitzt, schmilzt.

Analyse: 0,2075 g. lufttrockene Substanz gaben 0,0517 g. $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{12}H_{13}O_3S)_2\,Ca + 2H_2O$	Gefunden
Ca	7,27	7,32.

β-Thiotoluylpropionsäureester.

$CH_2.(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.COOC_2H_5 = C_{12}H_{16}SO_2$.

Toluylsulfhydrat wird mit der aequimolecularen Menge Natrium in Drahtform unter Anwendung von wasserfreiem Aether als Verdünnungsmittel zusammengegeben.

Nach beendigter Reaction wird die in dem Aether suspendirte Natriumverbindung des Toluylsulfhydrats unter guter Kühlung und fleissigem Umschütteln mit der berechneten Menge β-Jodpropionsäureaethylester zersetzt.

Es resultirt der Aethylester obiger Säure als gelbgefärbte Flüssigkeit, welche bei 171° unter einem Druck von 12 mm und der Temperatur des Bades von 200° übergeht.

β-Thiotoluylpropionsäure.

$CH_2.(S.C_6H_4.CH_3).CH_2.COOH = C_{10}H_{12}SO_2$.

Durch Verseifen des Esters mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis wird die Säure erhalten, welche ölig ausfällt, aber bald erstarrt. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, stellt sie grosse, durchsichtige Tafeln dar,

welche in wasserfreiem Aether gelöst, durch Petroläther als farblose Krystallflitter gefällt werden.

Herrn Dr Adolph Liebrich bin ich für folgende kristallographische Mittheilung verpflichtet:

„Die Krystalle löschten nach einer Kante gerade aus. Da jedoch die vorhandenen übrigen Begrenzungen der Blättchen unsymmetrisch zu dieser Kante liegen, so würde ich die Krystalle als monoklin mit Annäherung ans trikline, als auf der Grenze monoklin-triklin stehend, bezeichnen"

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt zwischen 70 und 71°.

Die Verbrennung derselben ergab Werthe, welche auf die Formel $C_{10}H_{12}SO_2$ stimmen.

0,2560 g. Substanz, im Sauerstoffstrome mit chromsauerem Blei verbrannt, gaben 0,1556 g. CO_2 und 0,0159 g. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}SO_2$	Gefunden
C	61,22	60,76
H	6,12	6,21

Silbersalz.

$C_{10}H_{11}SO_2Ag$.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung der Säure als weisser, käsiger Niederschlag aus, der, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten der Lösung in Form breiter, farbloser,

ziemlich lichtbeständiger Nädelchen krystallisirt.

Analyse: 0,2019 g. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0718 g. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}SO_2Ag$.	Gefunden
A	35,64	35,56

Calciumsalz.

$(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ca + 3H_2O$.

Das Calciumsalz erhält man durch Neutralisiren einer heissen, stark verdünnten Lösung der Säure mit Calciumcarbonat. Nach dem Einengen der Lösung erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einem Haufwerk langer, feiner, weisser Nadeln, welche drei Molecüle Krystallwasser enthalten, worin sie, auf 100° erhitzt, schmelzen.

Analyse I. 0,2682 g. lufttrockene Substanz gaben 0.0747 g. $CaSO_4$.

II. 0,2310 g. auf 100° erhitzte Substanz gaben 0,0725 g. $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ca \cdot 3H_2O$	Gefunden
I. Ca	8,21	8,19

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}SO_2)_2Ca$	Gefunden
II. Ca	9,30	9,23

Baryumsalz.

$(C_{10}H_{11}SO_2)_2\ Ba + 2H_2O$.

Das Baryumsalz wurde gewonnen durch Neutralisiren der stark verdünnten, heissen Lösung der Säure mit frisch bereitetem Baryumhydroxyd. Aus der auf ein sehr kleines Volum eingeengten Lösung krystallisirt es in weissen, silberglänzenden Blättchen aus, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Analyse I. 0,2573 g. Substanz in lufttrockenem Zustande gaben 0,1055 g. $BaSO_4$.

II. 0,2367 g. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1040 g. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}SO_2)_2\ Ba + 2H_2O$	Gefunden
I. Ba	24,33	24,10

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}SO_2)_2\ Ba$	Gefunden
II. Ba	25,99	25,83.

ZUSAMMENSTELLUNG

der dargestellten Körper.

Acetonyl-p-toluylsulfid.
α-Oxy-β-thiotoluylisobuttersäure.

Calciumsalz.
Silbersalz.
Baryumsalz.

Thiophenylacetessigester.
m-Phenetolsulfhydrat.
m-Phenetoldisulfid.
m-Phenetolsulfacetessigester.
β-Thiophenyllaevulinsäureester.
β-Thiophenyllaevulinsäure.
β-Thiotoluyllaevulinsäureester.
β-Thiotoluyllaevulinsäure.

Baryumsalz.
Silbersalz.
Calciumsalz.

β-Thiotoluylpropionsäureester.
β-Thiotoluylpropionsäure.

Silbersalz.
Calciumsalz.
Baryumsalz.